

ESTRUCTURA DEL N-[2-(3-ETIL-INDOL)-PIRIDOXALDIMINA]

Pedro Gili^a, Pedro Martín-Zarza^a, Guillermina Martín-Reyes^a, Catalina Ruiz-Pérez^b,
Javier González Platas^b, F. V. Rodríguez-Romero^b, Xavier Solans^c

- a) Departamento Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España
- b) Departamento de Física Fundamental y Experimental, Universidad de La Laguna, Tenerife, Islas Canarias, España
- c) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Universidad de Barcelona, c/ Martí y Franqués s/n, E-08028 Barcelona, España

ABSTRACT

The crystal structure of n-[2-(3-ethyl-indole)-pyridoxaldimine](C₁₈ H₁₇ N₃ O₂) by single crystal X-ray diffraction has been determined. Orthorhombic, Pbc_a, a = 13.216(2) Å, b = 8.695(2) Å, c = 28.448(4) Å. The C(11)-C(10)-C(9)-N(2) torsion angle is -171.9(7)°, indicating an antiperiplanar disposition through the C(10)-C(9) bond. Intra- and intermolecular hydrogen bonds are observed. The most stable conformation has been found using molecular mechanic and dynamic.

Key words: pyridoxaldimine, molecular structure, X ray diffraction, molecular modeling.

RESUMEN

La estructura cristalina del n-[2-(3-etil-indol)-piridoxaldimina] (C₁₈ H₁₇ N₃ O₂) ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal. Ortorombico, Pbc_a, a = 13.216(2) Å,

$b = 8.695(2)\text{\AA}$, $c = 28.448(4)\text{\AA}$. El ángulo de torsión C(11)-C(10)-C(9)-N(2) es $-171.9(7)^\circ$, indicando una disposición antiperiplanar a través del enlace C(10)-C(9). Distancias de enlace de hidrógeno intra- e intermoleculares

son observadas. Una modelización molecular usando mecánica y dinámica molecular ha sido hecha para encontrar la conformación más estable.

Palabras clave: piridoxaldimina, estructura molecular, difracción de rayos X, modelización molecular.

INTRODUCCIÓN

Los estudios de los complejos de metales de transición con bases de Schiff derivadas del piridoxal, aminas y amino ácidos tienen interés debido a una amplia variedad de reacciones en sistemas biológicos que son catalizadas por la coenzima fosfato piridoxal en presencia de iones metálicos [1,2]. Los complejos metálicos aislados han recibido atención como modelos de estos sistemas enzimáticos [3,4]. En nuestro caso y para complementar los estudios previos realizados en fase sólida sobre complejos metálicos con ligandos derivados del piridoxal [5], describimos en este trabajo por primera vez la síntesis y caracterización estructural del ligando n-[2-(3-etil-indol)-piridoxaldimina].

EXPERIMENTAL

Síntesis

Una solución conteniendo piridoxal (0.0018 mol) en agua destilada (20 cm^3) se añadió a otra disolución que contenía 3-(2-aminoetil)-indol ($1.8 \times 10^{-3}\text{ molar}$) en etanol (20 cm^3). La mezcla de color amarillo brillante se reflujo durante 90 minutos a 80°C . Después de reducir el volumen en un rotavapor y enfriar la disolución, apareció un precipitado amarillo que fue filtrado y recristalizado dos veces en etanol.

Difracción de rayos X

Los parámetros de celda se han obtenido por mínimos cuadrados de 25 reflexiones ($6^\circ < \theta < 13^\circ$) usando un difractómetro Enraf Nonius CAD-4, con radiación $\text{MoK}\alpha$ 0.71069 \AA monocromada con grafito, modo ω - θ . De las 5692 reflexiones medidas fueron consideradas independientes 2901 y de éstas fueron estimadas como observadas 1689 con $I > 2.5\sigma(I)$. Dos reflexiones standard medidas cada 30 minutos no mostraron cambios significativos. Los datos fueron corregidos con las correcciones de Lorentz, efectos de

estructura fue resuelta por métodos directos usando el programa SHELXS-86[6] y síntesis de Fourier. La estructura fue refinada minimizando ΣF^2 por análisis matricial de mínimos cuadrados [7] con factores de temperatura anisotrópicos para todos los átomos excepto los de hidrógeno. Estos átomos se localizaron por síntesis de Fourier. Las restantes condiciones experimentales de la difracción de monocristal por los rayos X así como los datos cristalográficos correspondientes a este compuesto se dan en la Tabla I.

Modelización molecular

El estudio de modelización molecular tanto de mecánica como de dinámica molecular se ha realizado usando el programa HyperChem [8] y se ha determinado la conformación más estable después de calentar la molécula a 300 K. Esta conformación se ha optimizado usando un protocolo de etapas descendentes con el método MM⁺ (gradiente RMS= 0.01 Kcal.Å⁻¹) [9].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se encuentra la estructura molecular del compuesto y en la Tabla II figuran distancias y ángulos de enlaces seleccionados junto con los obtenidos por modelización molecular. Se observa en general una buena concordancia entre los valores experimentales y los obtenidos por modelización molecular.

El enlace N(2)-C(8) corresponde al grupo imino y tiene el valor experimental 1.273(8) Å, calculado 1.29Å e indica el carácter de doble enlace del grupo -C=N. La mayoría de los ángulos de torsión para este compuesto son próximos a 0 y 180° como en el caso del compuesto salTPA (1H-indol-3-etilenosalicilaldimina) [10] y 3'-Meo-salTPA (1H-indol-3-etileno-3'-metoxisalicilaldimina)[11].

El grupo indol forma un ángulo diédrico de 164.6(6)° con el resto de la molécula a través de N(3)-C(12)-C(11)-C(10). Por modelización molecular se obtiene para la conformación más estable de la molécula un ángulo aproximado entre el grupo indol completo y el resto de la molécula de 110.6°. El ángulo de torsión C(11)-C(10)-C(9)-N(2) es -171.9(7)°, e indica una disposición antiperiplanar a través del enlace C(10)-C(9) [12].

Enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares son observados. Así entre el átomo de nitrógeno del grupo imino y el oxígeno fenólico N...O 2.538(8) Å. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se encuentran entre el nitrógeno indólico y el átomo de oxígeno del grupo -CH₂-OH de una molécula vecina ($x + 1/2, -y - 1/2, -z + 1$), siendo la distancia N...O 2.820(6)

siendo la distancia N...O 2.820(6) Å y entre el grupo -CH₂-OH y el átomo de nitrógeno del anillo piridinico de otra molécula (-x + 1, y - 1/2, z + 3/2) O...N 2.736(5) Å.

Tabla I. Datos cristalográficos del n-[2-(3-etil-indol)-piridoxaldimina]

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂
Masa Molecular	307.18
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71069Å
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo Espacial	Pbca
Dimensiones de la celda	a = 13.216(2)Å, b = 8.695(2)Å, c=28.448(4)Å
Volumen	3269.0(10) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.248 Mg/m ³
Coefficiente de absorcion	0.084 mm ⁻¹
F(000)	1296
Dimensiones del cristal	0.26 x 0.20 x 0.07 mm
Intervalo de θ en la reflexiones	1.43 to 25.14 deg.
Intervalo de los índices	-15 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 34
Reflexiones recogidas	5692
Reflexiones independientes	2901 [R(int) = 0.0277]
Datos/restricciones/parametros	1689 / 0 / 211
Número de mérito de F ²	0.999
Índices final de R [I > 2.5σ(I)]	R1 = 0.0611, wR2 = 0.2197
Índices R para todos los datos	R1 = 0.1637, wR2 = 0.2765

Tabla I (continuación)

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)+0.014975F_o^2]$$

Máxima diferencia pico y hole 0.464 and $-0.235\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Tabla II. Longitudes [\AA] y ángulos de enlace seleccionados del compuesto n-[2-(3-etil-indol)-piridoxaldimina]

<u>Longitud de enlace</u>	<u>Experimental</u>	<u>Modelización</u>
O(1)-C(1)	1.344(6)	1.35
O(2)-C(7)	1.401(6)	1.43
N(1)-C(2)	1.316(6)	1.26
N(1)-C(3)	1.351(6)	1.26
N(2)-C(8)	1.273(8)	1.29
N(2)-C(9)	1.637(13)	1.50
N(3)-C(18)	1.354(7)	1.27
N(3)-C(12)	1.357(7)	1.27
C(1)-C(2)	1.387(7)	1.40
C(1)-C(5)	1.411(7)	1.40
C(2)-C(6)	1.493(8)	1.51
C(3)-C(4)	1.366(7)	1.39
C(4)-C(5)	1.390(6)	1.40
C(4)-C(7)	1.512(7)	1.51
C(5)-C(8)	1.411(7)	1.47
C(9)-C(10)	1.349(13)	1.53
C(10)-C(11)	1.732(10)	1.50
C(11)-C(12)	1.336(8)	1.40
C(11)-C(13)	1.437(8)	1.40

Tabla II. (continuación)

C(13)-C(18)	1.402(7)	1.40
C(13)-C(14)	1.416(9)	1.39
C(14)-C(15)	1.364(10)	1.40
C(15)-C(16)	1.381(10)	1.40
C(16)-C(17)	1.372(9)	1.40
C(17)-C(18)	1.369(8)	1.39
<u>Ángulos de enlace</u>	<u>Experimental</u>	<u>Modelización</u>
C(2)-N(1)-C(3)	118.5(4)	118.0
C(8)-N(2)-C(9)	123.9(7)	124.3
C(18)-N(3)-C(12)	109.1(4)	109.5
C(2)-C(1)-C(5)	120.5(5)	120.0
N(1)-C(2)-C(1)	121.1(5)	121.6
N(1)-C(3)-C(4)	124.7(5)	125.1
C(3)-C(4)-C(5)	117.8(4)	115.8
C(5)-C(8)-N(2)	119.9(6)	124.5
C(9)-C(10)-C(11)	95.7(8)	113.6
C(13)-C(11)-C(12)	107.0(5)	103.9
C(14)-C(15)-C(16)	122.3(6)	121.0
C(16)-C(17)-C(18)	119.0(6)	121.1

REFERENCIAS

1. ABBOT, E. H. y MARTELL, A. E. (1970), *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5845-5851.
2. BRAUNSTEIN, A.E. (1960), *The Enzymes*, 2nd Edition, Academic Press, New York, Vol.2 p.113-115.
3. CAPASO, S., GIORDANO, F., MATTIA, C., MAZARRELLA, L. y RIPAMONTI, A. (1974), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2228-2233.

4. SYKES, A. G., LARSEN, R.D., FISHER, J. R., y ABBOT, E.H. (1991), *Inorg. Chem.*,30, 2911-2916.
5. GILI, P., PALACIOS, M. S., MARTÍN-REYES, M. G., MARTÍN-ZARZA, P., RUIZ-PÉREZ, C. RODRIGUEZ-ROMERO, F.V., y LAHOZ, F. J. (1992), *Polyhedron* 11, 2171-2178.
6. SHELDRIK, G. M. (1990), *Acta Crystallog.* A46, 467.
7. SHELDRIK, G. M. (1993), *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany.HyperChem 5.01. (1996),
8. Hypercube Inc. Scientific Software, *Tools for Molecular Modeling*.
9. ALLINGER, L. (1977), *J. Am.Chem. Soc.*, 99, 8127-8132.
10. RODRIGUEZ, M. L., MEDINA DE LA ROSA, E., GILI, P., MARTÍN-ZARZA, P., MARTIN-REYES, M. G., MEDINA, A., y DÍAZ-GONZÁLEZ, M. C. (1981), *Acta Crystallog.*, C43, 134-136.
11. MARTÍN-ZARZA, P., GILI, P., DÍAZ GONZÁLEZ, M. C., MARTÍN-REYES, M. G., ARRIETA, J. M. y DEBAERDEMAEKER, T. (1988), *Acta Crystallog.*, C44, 678-681.
12. KLYNE, W. y PRELOG, V. (1960), *Experientia* 16, 521-568.

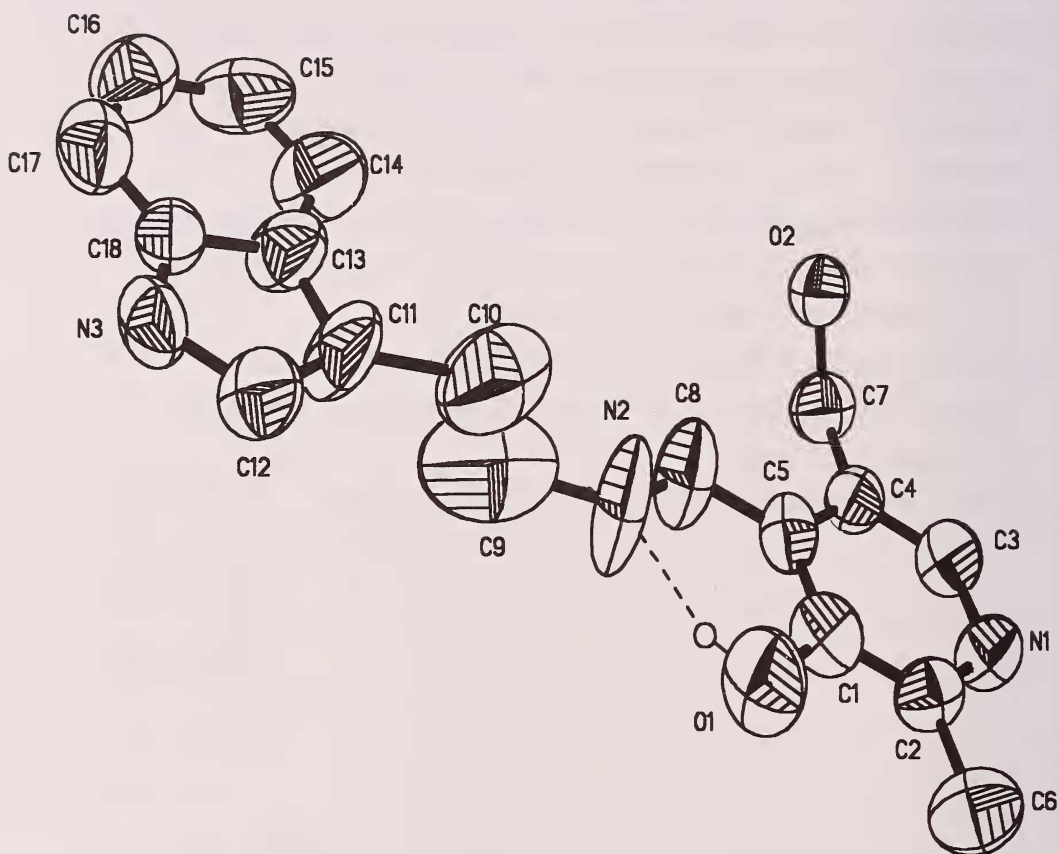


Figura 1. Una vista de la molécula mostrando los átomos numerados. Se ha utilizado el programa ORTEP. Los elipsoides térmicos encierran un 50% de probabilidad.

Distancias interatómicas, parámetros térmicos posicionales y anisotrópicos, distancias y ángulos de enlace y factores de estructura calculados y observados son disponibles por petición al autor (P.G.)